

JP00/4144

EU

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/04144

#2111
3-1402
23.06.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 7月28日

REC'D 11 AUG 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第213644号

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant (s):

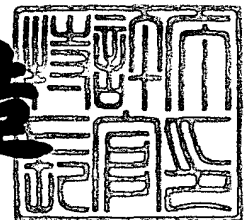
出光石油化学株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 7月28日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3058503

【書類名】	特許願
【整理番号】	N99-0126
【提出日】	平成11年 7月28日
【あて先】	特許庁長官殿
【国際特許分類】	C08L 69/00
【発明の名称】	ポリカーボネート樹脂組成物

【請求項の数】	9
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1
【氏名】	野寺 明夫
【発明者】	
【住所又は居所】	千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1
【氏名】	北山 雅博
【特許出願人】	
【識別番号】	000183657
【氏名又は名称】	出光石油化学株式会社
【代表者】	山本 侑
【代理人】	
【識別番号】	100081765
【弁理士】	
【氏名又は名称】	東平 正道
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	041472
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	明細書 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	9201726
【ブルーフの要否】	要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

【特許請求の範囲】

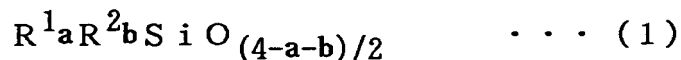
【請求項 1】 (A) ポリカーボネート樹脂 1 0 0 重量部に対して、(B) コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体 0. 2 ~ 1 0 重量部、(C) 有機アルカリ金属塩及び／又は有機アルカリ土類金属塩 0. 0 2 ~ 5 重量部及び (D) ポリフルオロオレフィン樹脂 0. 0 2 ~ 3 重量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 2】 さらに、(E) 官能基含有シリコン化合物を 0. 1 ~ 1 0 重量部含有する請求項 1 記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 3】 (B) 成分のコア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体が、アクリル系重合体がグラフトしたものである請求項 1 又は 2 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 4】 (B) 成分のコア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体のゴム状重合体の含有率が 4 0 重量％以上である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 5】 (E) 成分の官能基含有シリコン化合物が、下記一般式 (1)



(式中、 R^1 は官能基含有基、 R^2 は炭素数 1 ~ 1 2 の炭化水素基、a 及び b は、 $0 < a \leq 3$ 、 $0 \leq b < 3$ 、 $0 < a + b \leq 3$ の関係を満たす数を示す。)

で表される基本構造を有するオルガノポリシロキサンである請求項 2 ~ 4 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 6】 (D) 成分のポリフルオロオレフィン樹脂が、フィブリル形成能を有する平均分子量 5 0 0, 0 0 0 以上のポリテトラフルオロエチレンである請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 7】 (A) 成分のポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が、1 5, 0 0 0 ~ 2 0, 0 0 0 である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 8】 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が、UL 94 / 5 V A (2 . 5 m m) 又は UL 94 / 5 V B (2 . 5 m m) の規格を満足しているものである請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 9】 請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を使用してなる電気・電子機器のハウジングまたは部品。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、ハロゲンを含まず、少量の添加剤の含有によって優れた難燃性を示すとともに、成形性、耐衝撃性、熱安定性、耐湿熱性及びリサイクル性に優れた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ポリカーボネート樹脂は、優れた耐衝撃特性、耐熱性、電気的特性などを有しており、OA (オフィスオートメーション) 機器、情報・通信機器、家庭電化機器などの電気・電子機器、自動車分野、建築分野など様々な分野において幅広く利用されている。ポリカーボネート樹脂は、一般的に自己消火性樹脂ではあるが、OA 機器、情報・通信機器、家庭電化機器などの電気・電子機器分野を中心として、高度の難燃性を要求される分野があり、各種難燃剤の添加により、その改善が図られている。

【 0 0 0 3 】

ポリカーボネート樹脂の難燃性を向上する方法として、ハロゲン化ビスフェノール A、ハロゲン化ポリカーボネートオリゴマーなどのハロゲン系難燃剤が難燃剤効率の点から酸化アンチモンなどの難燃助剤とともに用いられてきた。しかし、近年、安全性、廃棄・焼却時の環境への影響の観点から、ハロゲンを含まない難燃剤による難燃化方法が市場より求められている。そのノンハロゲン系難燃剤として、有機リン系難燃剤、特に有機リン酸エステル化合物を配合したポリカーボネート樹脂組成物は優れた難燃性を示すとともに、可塑剤としての作用もあり

、多くの方法が提案されている。

【0004】

ポリカーボネート樹脂をリン酸エステル化合物で難燃化するためには、リン酸エステル化合物を比較的多量に配合する必要がある。また、ポリカーボネート樹脂は成形温度が高く、熔融粘度も高いために、成形品の薄肉化、大型化に対応するために、ますます成形温度が高くなる傾向にある。このため、リン酸エステル化合物は一般的に難燃性には寄与するものの、成形加工時の金型腐食、ガスの発生など、成形環境や成形品外観上必ずしも十分でない場合がある。また、成形品が加熱下に置かれたり、高温高湿度下に置かれた場合の、衝撃強度の低下、変色の発生などの問題点が指摘されている。さらに、近時の省資源化におけるリサイクル適性が熱安定性が不十分であることから困難であるなどの問題点を残している。

【0005】

これに対して、ポリカーボネート樹脂にシリコン化合物を配合することによって、燃焼時に有害なガスを発生することなく難燃性を付与することも知られている。例えば、(1) 特開平 10-139964 号公報には特定の構造や特定分子量を有するシリコン樹脂からなる難燃剤が開示されている。

また、(2) 特開昭 51-45160 号公報、特開平 1-318069 号公報、特開平 6-306265 号公報、特開平 8-12868 号公報、特開平 8-295796 号公報、特公平 3-48947 号公報などにおいてもシリコン類を用いる難燃性ポリカーボネート樹脂が開示されている。しかしながら、前者の(1) 記載のものでは、難燃性のレベルはある程度優れたものであるが耐衝撃性が十分でない場合がある。後者の(2) 記載のものは、シリコン類は難燃剤としての単独使用ではなく、耐ドロッピング性の改良を目的としての、例示化合物としての使用であったり、他の難燃性添加剤としての、リン酸エステル化合物、第 2 族金属塩などとの併用を必須とするものである点において、前者とは異なるものである。また、難燃剤含有による成形性、物性の低下と言う別の問題点がある。

【0006】

さらに、ポリカーボネート樹脂として、ポリカーボネートポリオルガノシロキサン共重合体含有樹脂を用い、フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンからなるポリカーボネート樹脂組成物からなる難燃性樹脂組成物も知られている（特開平 8-81620 号公報）。この組成物はポリオルガノシロキサンの含有率が少量である特定範囲において優れた難燃性を示す組成物である。また、特開平 8-176425 号公報には、透明性等を損なうことなく難燃性を改良するために、有機アルカリ金属塩又は有機アルカリ土類金属塩、ポリオルガノシランなどを使用する方法が開示されている。しかしながら、上記二つの方法において、難燃特性は優れたものであるが、ポリカーボネート樹脂の特徴である耐衝撃性が低下する場合がある。

【0007】

また、特公平 6-70176 号公報には、耐衝撃性を維持しながら難燃性を改良するために、コア・シェル型のエラストマーを一成分として使用する方法が開示されている。しかし、熱安定性に問題があり、大型製品を成形する際、変色やシルバー等の外観不良が発生しやすいという問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状の下でなされたもので、ポリカーボネート樹脂のノンハロゲン化合物による難燃化において、優れた難燃性を維持しながら、成形性、耐衝撃性、熱安定性、耐湿熱性及びリサイクル性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、ポリカーボネート樹脂に、特定のゴム弾性体、有機アルカリ金属塩もしくは有機アルカリ土類金属塩及び特定のポリフルオロオレフィン樹脂を配合することにより、上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見だし本発明を完成させるに至った。

【0010】

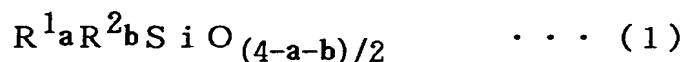
すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

1. (A) ポリカーボネート樹脂 1 0 0 重量部に対して、(B) コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体 0. 2 ~ 1 0 重量部、(C) 有機アルカリ金属塩及び／又は有機アルカリ土類金属塩 0. 0 2 ~ 5 重量部及び (D) ポリフルオロオレフィン樹脂 0. 0 2 ~ 3 重量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。
2. さらに、(E) 官能基含有シリコン化合物を 0. 1 ~ 1 0 重量部含有する上記 1 記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

3. (B) 成分のコア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体が、アクリル系重合体がグラフトしたものである上記 1 又は 2 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

4. (B) 成分のコア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体のゴム状重合体の含有率が 4 0 重量%以上である上記 1 ~ 3 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

5. (E) 成分の官能基含有シリコン化合物が、下記一般式 (1)



(式中、 R^1 は官能基含有基、 R^2 は炭素数 1 ~ 1 2 の炭化水素基、a 及び b は、 $0 < a \leq 3$ 、 $0 \leq b < 3$ 、 $0 < a + b \leq 3$ の関係を満たす数を示す。)

で表される基本構造を有するオルガノポリシロキサンである上記 2 ~ 4 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

6. (D) 成分のポリフルオロオレフィン樹脂が、フィブリル形成能を有する平均分子量 5 0 0, 0 0 0 以上のポリテトラフルオロエチレンである上記 1 ~ 5 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

7. (A) 成分のポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量が、1 5, 0 0 0 ~ 2 0, 0 0 0 である上記 1 ~ 6 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

8. 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物が、UL 9 4 / 5 V A (2. 5 m m) 又は UL 9 4 / 5 V B (2. 5 m m) の規格を満足しているものである上記 1 ~ 7 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

9. 上記 1 ~ 8 のいずれかに記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を使用してなる電気・電子機器のハウジングまたは部品。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

(A) ポリカーボネート樹脂

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を構成する(A)成分であるポリカーボネート樹脂(PC)としては、特に制限はなく種々のものを挙げることができる。通常、二価フェノールとカーボネート前駆体との反応により製造される芳香族ポリカーボネートを用いることができる。すなわち、二価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法あるいは熔融法、すなわち、二価フェノールとホスゲンの反応、二価フェノールとジフェニルカーボネートなどとのエステル交換法により反応させて製造されたものを使用することができる。

【0012】

二価フェノールとしては、様々なものが挙げられるが、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどが挙げられる。

【0013】

特に好ましい二価フェノールとしては、ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン系、特にビスフェノールAを主原料としたものである。また、カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド、カルボニルエステル、またはハロホルメートなどであり、具体的にはホスゲン、二価フェノールのジハロホルメート、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどである。その他、二価フェノールとしては、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール等が挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、2

種以上を混合して用いてもよい。

【0014】

なお、ポリカーボネート樹脂は、分岐構造を有していてもよく、分岐剤としては、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、フロログリシン、トリメリット酸、イサチンビス(o-クレゾール)などがある。また、分子量の調節のためには、フェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、p-クミルフェノールなどが用いられる。

【0015】

また、本発明に用いるポリカーボネート樹脂としては、テレフタル酸などの2官能性カルボン酸、またはそのエステル形成誘導体などのエステル前駆体の存在下でポリカーボネートの重合を行うことによって得られるポリエステル-ポリカーボネート樹脂などの共重合体あるいは、種々のポリカーボネート樹脂の混合物を用いることもできる。

【0016】

本発明に使用されるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、15,000~20,000のものが好ましい。この粘度平均分子量(M_v)は、ウベローデ型粘度計を用いて、20℃における塩化メチレン溶液の粘度を測定し、これより極限粘度 $[\eta]$ を求め、次式にて算出するものである。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$$

【0017】

(B) コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体

本発明の樹脂組成物を構成する(B)成分としてのコア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体は、コア(芯)とシェル(殻)から構成される二層構造を有しており、コア部分は軟質なゴム状態であって、その表面のシェル部分は硬質な樹脂状態であり、弾性体自体は粉末状(粒子状態)であるグラフトゴム状弾性体である。このコア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体は、ポリカーボネート樹脂と溶融ブレンドした後も、その粒子状態は、大部分がもとの粒子状の形態を保っている。配合されたグラフトゴム状弾性体の大部分がもとの形態を保っていること

により、均一に分散し表層剥離を起こさない効果が得られる。

【0018】

このコア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体としては、種々なものを挙げる
ことができる。市販のものとしては、例えばハイブレンB621（日本ゼオン社
製）、KM-330（ローム&ハース社製）、メタブレンW529、メタブレン
S2001、メタブレンC223、メタブレンB621（三菱レイヨン社製）等
を挙げるができる。

【0019】

これらの中で、例えば、アルキルアクリレートやアルキルメタクリレートを主
体とする単量体から得られるゴム状重合体の存在下に、ビニル系単量体の一種ま
たは二種以上を重合させて得られるものを挙げるができる。ここで、アルキ
ルアクリレートやアルキルメタクリレートとしては、炭素数2～10アルキル基
を有するものが好適である。具体的には、例えばエチルアクリレート、ブチルア
クリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルメタクリレート等
を挙げることができる。これらのアルキルアクリレート類を主体とする単量体か
ら得られるゴム状重合体としては、アルキルアクリレート類70重量%以上と、
これと共重合可能な他のビニル系単量体、例えばメチルメタクリレート、アクリ
ロニトリル、酢酸ビニル、スチレン等30重量%以下とを反応させて得られる重
合体を挙げるができる。なお、この場合、ジビニルベンゼン、エチレンジメ
タクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官
能性単量体を架橋剤として適宜添加して反応させてもよい。

【0020】

さらに、ゴム状重合体として、ポリシロキサングムとの混合物も使用できる。

ゴム状重合体の存在下に反応させるビニル系単量体としては、例えば、スチレ
ン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、メチルアクリレート、エチル
アクリレート等のアルキルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタク
リレート等のアルキルメタクリレートなどを挙げることができる。これらの単量
体は、一種または二種以上を組み合わせ用いてもよいし、また、他のビニル系
重合体、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合

物や、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル化合物等と共重合させてもよい。この重合反応は、例えば塊状重合、懸濁重合、乳化重合などの各種方法によって行うことができる。特に、乳化重合が好適である。

【0021】

このようにして得られるコア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体は、前記ゴム状重合体を20重量%以上含有していることが好ましい。さらに好ましくは40重量%以上である。このようなコア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体としては、具体的には60～80重量%のn-ブチルアクリレートと、スチレン、メチルアクリレートとのグラフト共重合体などのMA S樹脂弾性体を挙げることができる。また、ポリシロキサンゴム成分が5～95重量%とポリアクリル（メタ）アクリレートゴム成分95～5重量%とが、分離できないように相互に絡み合った構造を有する、平均粒子径が0.01～1 μ m程度の複合ゴムに少なくとも一種のビニル単量体がグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体特に好ましい。この共重合体は、それぞれのゴム単独でのグラフト共重合体よりも耐衝撃改良効果が高い。この複合ゴム系グラフト共重合体は、市販品としての、三菱レイヨン社製メタブレンS-2001などとして、入手できる。

【0022】

この（B）成分であるコア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体の含有量は、（A）ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、0.2～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。ここで、グラフトゴム状弾性体の含有量少すぎると、耐衝撃性の改良効果が低く、多すぎると難燃性、熱安定性、耐湿熱性が低くなる場合がある。なお、ここでコア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体に代えて、他のグラフト共重合体を用いた場合には、耐衝撃強度の改良は見られる場合もあるが、本発明の最終目的である難燃性のレベルを維持することが困難である場合がある。

【0023】

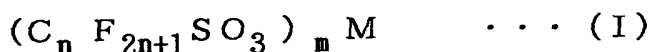
（C）有機アルカリ金属塩及び／又は有機アルカリ土類金属塩

本発明の樹脂組成物においては、（C）成分として有機アルカリ金属塩及び／又は有機アルカリ土類金属塩が用いられる。この有機アルカリ金属塩やアルカリ

土類金属塩としては、各種のものがあるが、少なくとも一つの炭素原子を有する有機酸又は有機酸エステルのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩である。ここで、有機酸又は有機酸エステルは、有機スルホン酸、有機カルボン酸などである。一方、アルカリ金属は、ナトリウム、カリウム、リチウム、セシウムなど、また、アルカリ土類金属は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどである。中でも、ナトリウム、カリウム、セシウムの塩が好ましく用いられる。また、その有機酸の塩は、フッ素、塩素、臭素のようなハロゲンが置換されていてもよい。

【0024】

上記各種の有機アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩の中では、例えば、有機スルホン酸の場合、下記一般式 (I)



(式中、n は 1 ~ 10 の整数を示し、M はリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウムなどのアルカリ金属、又はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属を示し、m は M の原子価を示す。)

で表されるパーフルオロアルカンスルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が好ましく用いられる。これらの化合物としては、例えば、特公昭 4 7 - 4 0 4 4 5 号公報に記載されているものがこれに該当する。

【0025】

上記一般式 (I) において、パーフルオロアルカンスルホン酸としては、例えば、パーフルオロメタンスルホン酸、パーフルオロエタンスルホン酸、パーフルオロプロパンスルホン酸、パーフルオロブタンスルホン酸、パーフルオロメチルブタンスルホン酸、パーフルオロヘキサンスルホン酸、パーフルオロヘプタンスルホン酸、パーフルオロオクタンスルホン酸などを挙げることができる。特に、これらのカリウム塩が好ましく用いられる。その他、2, 5 - ジクロロベンゼンスルホン酸；2, 4, 5 - トリクロロベンゼンスルホン酸；ジフェニルスルホン - 3 - スルホン酸；ジフェニルスルホン - 3, 3' - ジスルホン酸；ナフタレントリスルホン酸などの有機スルホン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩などを挙げることができる。

【 0 0 2 6 】

また、有機カルボン酸としては、例えば、パーフルオロギ酸、パーフルオロメタンカルボン酸、パーフルオロエタンカルボン酸、パーフルオロプロパンカルボン酸、パーフルオロブタンカルボン酸、パーフルオロメチルブタンカルボン酸、パーフルオロヘキサンカルボン酸、パーフルオロヘプタンカルボン酸、パーフルオロオクタンカルボン酸などを挙げることができ、これら有機カルボン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が用いられる。アルカリ金属やアルカリ土類金属は前記と同じである。

【 0 0 2 7 】

上記の (C) 成分は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。また、その含有量は、(A) 成分 1 0 0 重量部に対して、0. 0 2 ~ 5 重量部、好ましくは 0. 0 5 ~ 3 重量部である。その含有量が少なすぎると、目標とする難燃性を達成するのが困難であり、多すぎると、量に見合った難燃性の向上効果が認められず、むしろ経済的に不利となる。

【 0 0 2 8 】

(D) ポリフルオロオレフィン樹脂

本発明の樹脂組成物においては、(D) 成分として、ポリフルオロオレフィン樹脂が難燃性試験などにおける燃焼時の熔融滴下防止を目的に使用される。ここでポリフルオロオレフィン樹脂としては、通常フルオロエチレン構造を含む重合体、共重合体であり、たとえば、ジフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンとフッ素を含まないエチレン系モノマーとの共重合体である。好ましくは、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) であり、その平均分子量は、5 0 0, 0 0 0 以上であることが好ましく、特に好ましくは 5 0 0, 0 0 0 ~ 1 0, 0 0 0, 0 0 0 である。本発明で用いることができるポリテトラフルオロエチレンとしては、現在知られているすべての種類のものを用いることができる。

【 0 0 2 9 】

なお、ポリテトラフルオロエチレンのうち、フィブリル形成能を有するものを

用いると、さらに高い溶融滴下防止性を付与することができる。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン (PTFE) には特に制限はないが、例えば、ASTM規格において、タイプ3に分類されるものが挙げられる。その具体例としては、例えばテフロン6-J (三井・デュポンフロロケミカル社製)、ポリフロンD-1、ポリフロンF-103、ポリフロンF201 (ダイキン工業社製)、CD076 (旭アイシーアイフロロポリマーズ社製) 等を挙げることができる。

【0030】

また、上記タイプ3に分類されるもの以外では、例えばアルゴフロンF5 (モンテフルオス社製)、ポリフロンMPA、ポリフロンFA-100 (ダイキン工業社製) 等を挙げることができる。これらのポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせてもよい。上記のようなフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、例えばテトラフルオロエチレンを水性溶媒中で、ナトリウム、カリウム、アンモニウムパーオキシジスルフィドの存在下で、1~100 psi の圧力下、温度0~200℃、好ましくは20~100℃で重合させることによって得られる。

【0031】

ここで、(D) 成分の含有量は、前記 (A) 成分100重量部に対して、0.02~3重量部、好ましくは、0.05~1重量部である。ここ量が少なすぎると、目的とする難燃性における溶融滴下防止性が十分でなく、多すぎると、これに見合った効果の向上はなく、耐衝撃性、成形品外観に悪影響を与える場合がある。したがって、それぞれの成形品に要求される難燃性の程度、たとえば、UL-94のV-0、V-1、V-2などにより他の含有成分の使用量などを考慮して適宜決定することができる。

【0032】

(E) 官能基含有シリコン化合物

本発明の樹脂組成物は、前記四成分により目的を達成することができるが、さらに難燃性を向上させるために、(E) 成分の官能基含有シリコン化合物を使用することができる。この官能基含有シリコン化合物としては官能基を有する

(ポリ)オルガノシロキサン類であり、その骨格としては、式 $R^1_a R^2_b SiO_{(4-a-b)/2}$ [R^1 は官能基含有基、 R^2 は炭素数 1～12 の炭化水素基、 $0 < a \leq 3$ 、 $0 \leq b < 3$ 、 $0 < a + b \leq 3$] で表される基本構造を有する重合体、共重合体が好適に使用される。また、官能基としては、アルコキシ基、アリールオキシ、ポリオキシアルキレン基、水素基、水酸基、カルボキシ基、シラノール基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、ビニル基などを含有するものである。中でも、水素基、水酸基、アルコキシ基、エポキシ基、ビニル基が好ましい。

【0033】

これら官能基としては、複数の官能基を有するシリコン化合物、異なる官能基を有するシリコン化合物を併用することもできる。この官能基を有するシリコン化合物は、その官能基 (R^1) / 炭化水素基 (R^2) が、通常 0.1～3、好ましくは 0.3～2 程度のものである。

これらシリコン化合物は液状物、パウダーなどであるが、溶融混練において分散性の良好なものが好ましい。たとえば、室温での粘度が 1,000～500,000 cSt 程度の液状のものを例示できる。本発明のポリカーボネート樹脂組成物にあっては、シリコン化合物が液状であっても、組成物に均一に分散するとともに、成形時や成形品の表面にブリードすることが少ない特徴がある。

【0034】

この官能基含有シリコン化合物は、(A) 成分 100 重量部に対して、0.1～10 重量部、好ましくは 0.2～5 重量部含有することができる。その量が少なすぎると、効果がでない場合があり、多すぎると、量に見合った効果がでない場合がある。

また、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物には、必要により、無機充填剤を、成形品の剛性、さらには難燃性をさらに向上させるために含有させることができる。ここで、無機充填剤としては、タルク、マイカ、カオリン、珪藻土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維などをあげることができる。なかでも、板状であるタルク、マイカなどや、繊維状の充填剤が好ましい。タルクとしては、マグネシウムの含水ケイ酸塩であり、一般に市販されているものを用いることができる。また、

タルクなどの無機充填剤の平均粒径は 0. 1 ~ 5 0 μ m、好ましくは、0. 2 ~ 2 0 μ m である。これら無機充填剤、特にタルクを含有させることにより、剛性向上効果に加えて、シリコン化合物の配合量を減少させることができる場合がある。

【0035】

ここで、無機充填剤の含有量は、(A) 成分のポリカーボネート樹脂 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 1 0 0 重量部、好ましくは、2 ~ 5 0 重量部である。その量が少なすぎると、目的とする剛性、難燃性改良効果が十分でない場合があり、多すぎると、耐衝撃性、熔融流動性が低下する場合があり、成形品の厚み、樹脂流動長など、成形品の要求性状と成形性を考慮して適宜決定することができる。

【0036】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、成形性、耐衝撃性、外観改善、耐候性改善、剛性改善等の目的で、上記 (A)、(B)、(C) 及び (D) 成分からなる必須成分に、(E) 成分などの任意成分の一種以上とともに、ポリエステル樹脂などの熱可塑性樹脂、熱可塑性樹脂に常用されている添加剤成分を必要により含有することができる。例えば、フェノール系、リン系、イオウ系酸化防止剤、帯電防止剤、ポリアミドポリエーテルブロック共重合体（永久帯電防止性能付与）、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェノン系の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系の光安定剤（耐候剤）、可塑剤、抗菌剤、相溶化剤、着色剤（染料、顔料）等が挙げられる。任意成分の配合量は、本発明の、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の特性が維持される範囲であれば特に制限はない。

【0037】

次に、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法について説明する。本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、前記の各成分 (A)、(B)、(C) 及び (D) 成分を上記割合で、さらに必要に応じて用いられる、(E) などの各種任意成分を適当な割合で配合し、混練することにより得られる。このときの配合および混練は、通常用いられている機器、例えばリボンプレンダー、ドラムタンブラーなどで予備混合して、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、単軸スクリュウ押出機、二軸スクリュウ押出機、多軸スクリュウ押出機、

コニード等を用いる方法で行うことができる。混練の際の加熱温度は、通常 2 4 0 ~ 3 0 0 °C の範囲で適宜選択される。この熔融混練成形としては、押出成形機、特にベント式の押出成形機の使用が好ましい。なお、ポリカーボネート樹脂以外の含有成分は、あらかじめ、ポリカーボネート樹脂あるいは他の熱可塑性樹脂と熔融混練、すなわちマスターバッチとして添加することもできる。

【0 0 3 8】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、上記の熔融混練成形機、あるいは、得られたペレットを原料として、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、ブロー成形法、プレス成形法、真空成形法、発泡成形法などにより各種成形品を製造することができる。しかし、上記熔融混練方法により、ペレット状の成形原料を製造し、ついで、このペレットを用いて、射出成形、射出圧縮成形による射出成形品の製造に特に好適に用いることができる。なお、射出成形方法としては、外観のヒケ防止のため、あるいは軽量化のためのガス注入成形を採用することもできる。

【0 0 3 9】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、UL 9 4 / 5 V A (2 . 5 m m) 又は UL 9 4 / 5 V B (2 . 5 m m) の規格を満足しており、それから得られる成形品としては、複写機、ファックス、テレビ、ラジオ、テープレコーダー、ビデオデッキ、パソコン、プリンター、電話機、情報端末機、冷蔵庫、電子レンジなどの電気・電子機器のハウジングまたは部品、さらには、自動車部品など他の分野にも用いられる。

【0 0 4 0】

【実施例】

本発明について実施例および比較例を示してより具体的に説明するが、これらに、何ら制限されるものではない。

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 8

第 1 表に示す割合で各成分を配合〔(A) 成分 1 0 0 重量部に対する重量部で示す。〕し、ベント式二軸押出成形機（機種名：TEM 3 5、東芝機械社製）に供給し、2 8 0 °C で熔融混練し、ペレット化した。なお、すべての実施例および

比較例において、酸化防止剤としてイルガノックス 1076（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）0.2重量部およびアデカスタブ C（旭電化工業社製）0.1重量部をそれぞれ配合した。得られたペレットを、120℃で12時間乾燥した後、成形温度 270℃、金型温度 80℃で射出成形して試験片を得た。得られた試験片を用いて性能を各種試験によって評価し、その結果を第 1 表に示した。

【0041】

なお、用いた成形材料および性能評価方法を次に示す。

(A) ポリカーボネート樹脂

PC-1：ビスフェノール A ポリカーボネート樹脂、タフロン A1700（出光石油化学社製）、MI=27 g/10 分（300℃、1.2 kg 荷重）、粘度平均分子量=17,500

PC-2：ビスフェノール A ポリカーボネート樹脂、タフロン A2200（出光石油化学社製）、MI=12 g/10 分（300℃、1.2 kg 荷重）、粘度平均分子量=21,500

(B) コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体

ゴム状弾性体-1：複合ゴム系グラフト共重合体、メタブレン S2001（三菱レイヨン社製）、ポリジメチルシロキサン含有量=50重量%以上

ゴム状弾性体-2：MBS 系グラフト共重合体、メタブレン C223（三菱レイヨン社製）ポリブタジエン含有量=60重量%以上

ゴム状弾性体-3：SBS 系グラフト共重合体（比較）、VECTOR 8550-5（Dexco Polymers 社製）

(C) 有機アルカリ金属塩等

金属-1：ジフェニルスルホン酸カリウム（UCB 社製）

金属-2：パーフルオロブタンズルホン酸カリウム、メガファック F114（大日本インキ化学工業社製）

【0042】

(D) ポリフルオロオレフィン樹脂

PTFE：CD076（旭アイシーアイフロロポリマーズ社製）

(E) シリコン化合物

シリコン-1: ビニル基メトキシ基含有メチルフェニルシリコン、KR219 (信越化学工業社製)、粘度=18 c s t

シリコン-2: メトキシ基含有ジメチルシリコン、KC-89 (信越化学工業社製)、粘度=20 c s t

○ 難燃剤

・リン酸エステル: レゾルシノールビス (ジフェニルホスフェート)、PFR (旭電化工業社製)

・TBAオリゴマー: テトラブロモビスフェノールAオリゴマー、FG7500 (帝人化成社製)

【0043】

〔性能評価方法〕

(1) 溶融流動性

MI (メルトインデックス): JIS K7210に準拠。300℃、1.2 kg 荷重

(2) IZOD (アイゾット衝撃強度)

ASTM D-256に準拠、23℃ (肉厚1/8インチ)、単位: kJ/m²

(3) 熱歪み温度

JIS K 7207 (A法) に準拠。曲げ応力: 18.5 kg/cm²

(4) 滞留熱安定性

射出成形機東芝製IS-45Pにより、成形温度を300℃に設定して、シリンダー内に10分間滞留後成形して厚さ3mm (80mm×40mm×3mm) の試験片を作製した。その作製した試験片を目視観察した。

【0044】

(5) 熱老化性

温度80℃の雰囲気中に500時間保持した後、IZOD衝撃強度を測定した。

(6) 耐湿熱性

温度70℃、湿度90%の雰囲気中に500時間保持した後、IZOD衝撃強度

を測定した。

(7) リサイクル性

各組成物ペレットを用いて、成形温度 300℃、金型温度 80℃の条件で射出成形によりノートパソコンハウジング (A4タイプ) を成形した。この成形品を粉砕して、100%リサイクル原料として再度、同条件で試験片を成形した。

1. リサイクル成形試験片の IZOD 衝撃強度を測定した。

2. リサイクル成形試験片の色調変化を測定した。JIS H7103 (黄変度試験方法) に準拠して、色差計でリサイクル前後の試験片の色相 (L, a, b) を測定し、色相変化を (ΔE) として算出した。

(8) 難燃性

UL94 燃焼試験に準拠 (試験片厚み: 1.5 mm, 2.5 mm)

【0045】

【表 1】

第 1 表 - 1

			実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3
割 合 割 合	(A)	PC-1	100	100	100	100
		PC-2	—	—	—	—
	(B)	ゴム状弾性体-1	3	3	—	0.1
		ゴム状弾性体-2	—	—	—	—
	(C)	有機金属-1	0.3	—	0.3	0.3
		有機金属-2	—	—	—	—
	(D)	PTFE	0.3	0.3	0.3	0.3
	(E)	シリコーン-1	—	—	—	—
		シリコーン-2	—	—	—	—
		リン酸エステル	—	—	—	—
		TBAオリゴマー	—	—	—	—
①溶融流動性：MI〔g／10分〕			28	28	28	28
②IZOD衝撃強度〔kJ／m ² 〕			65	65	8	8
③熱歪み温度（18.5kg／cm ² ）			126	126	130	129
④滞留熱安定性（300℃、10分）			問題なし	—	—	—
⑤耐熱老化性（80℃、500H）			65	—	—	—
⑥耐湿熱性（70℃、湿度90%、500H）			60	—	—	—
⑦リサイクル性						
1. IZOD衝撃強度〔kJ／m ² 〕			65	—	—	—
2. 色調変化：（ΔE）			1.2	—	—	—
⑧難燃性						
・ 1. 5mm			V-0	HB	V-0	V-2
・ 2. 5mm			V-0,5VB	V-2	V-0,5VB	V-2

【0046】

【表 2】

第 1 表-2

			比較例 4	比較例 5	実施例 2	実施例 3
割 合 割 合	(A)	PC-1	100	100	100	—
		PC-2	—	—	—	100
	(B)	ゴム状弾性体-1	12	3	—	—
		ゴム状弾性体-2	—	—	5	5
		ゴム状弾性体-3	—	—	—	—
	(C)	有機金属-1	0.3	0.3	—	—
		有機金属-2	—	—	0.2	0.2
	(D)	PTFE	0.3	—	0.3	0.3
	(E)	シリコーン-1	—	—	1	1
		シリコーン-2	—	—	—	—
		リン酸エステル	—	—	—	—
		TBAオリゴマー	—	—	—	—
	① 熔融流動性: MI [g/10分]		35	28	32	14
	② IZOD 衝撃強度 [kJ/m ²]		70	65	70	70
	③ 熱歪み温度 (18.5 kg/cm ²)		117	126	125	127
	④ 滞留熱安定性 (300℃、10分)		劣化・黄変	—	問題なし	—
	⑤ 耐熱老化性 (80℃、500H)		—	—	65	—
	⑥ 耐湿熱性 (70℃、湿度90%、500H)		—	—	60	—
	⑦ リサイクル性					
	1. IZOD 衝撃強度 [kJ/m ²]		—	—	70	—
	2. 色調変化: (ΔE)		—	—	1.5	—
	⑧ 難燃性					
	・ 1. 5mm		V-1	V-2	V-0	V-0
	・ 2. 5mm		V-1	V-2	V-0, 5VB	V-0, 5VB

【0047】

【表 3】

第 1 表 - 3

			比較例 6	実施例 4	比較例 7	比較例 8
割 合 割 合	(A)	PC-1	100	100	100	100
		PC-2	—	—	—	—
	(B)	ゴム状弾性体-1	—	1	1	1
		ゴム状弾性体-2	—	—	—	—
	(C)	ゴム状弾性体-3	5	—	—	—
		有機金属-1	—	0.2	—	—
	有機金属-2	0.2	—	—	—	
	(D)	PTFE	0.3	0.2	0.2	0.2
	(E)	シリコーン-1	1	—	—	—
		シリコーン-2	—	0.5	0.5	0.5
		リン酸エステル	—	—	5	—
		TBAオリゴマー	—	—	—	5
① 熔融流動性：MI [g/10分]			30	27	42	30
② IZOD 衝撃強度 [kJ/m ²]			45	60	12	16
③ 熱歪み温度 (18.5 kg/cm ²)			123	128	102	128
④ 滞留熱安定性 (300℃、10分)			シルバー	問題なし	問題なし	シルバー黄変
⑤ 耐熱老化性 (80℃、500H)			30	55	5	8
⑥ 耐湿熱性 (70℃、湿度90%、500H)			30	55	3	10
⑦ リサイクル性						
1. IZOD 衝撃強度 [kJ/m ²]			40	60	10	8
2. 色調変化：(ΔE)			4.0	0.8	0.7	4.4
⑧ 難燃性						
・ 1. 5mm			V-2	V-0	V-0	V-0
・ 2. 5mm			V-2	V-0,5VB	V-0,5VB	V-0

【0048】

第 1 表から下記のことを言える。

- ① (C) 成分がない比較例 1 においては、難燃性に劣る。
- ② (B) 成分がない、又は少なすぎる比較例 2, 3 においては、衝撃強度が低い

- ③ (B) 成分が多すぎる比較例 4 においては、滞留熱安定性、難燃性に劣る。
- ④ (D) 成分がない比較例 5 においては、難燃性に劣る。
- ⑤ ゴム状弾性体の代わりに S B S を使用した比較例 6 においては、衝撃強度が低く、滞留熱安定性、耐熱老化性、耐湿熱性、リサイクル性及び難燃性にも劣る。
- ⑥ (C) 成分の代わりにリン酸エステルを使用した比較例 7 においては、衝撃強度が低く、熱歪み温度も低く、また耐熱老化性、耐湿熱性及びリサイクル性にも劣る。
- ⑦ (C) 成分の代わりに T B A オリゴマーを使用した比較例 8 においては、衝撃強度が低く、滞留熱安定性、耐熱老化性、耐湿熱性、リサイクル性及び難燃性にも劣る。

【 0 0 4 9 】

【発明の効果】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、ノンハロゲンで、かつ少量の添加剤の含有ですぐれた難燃特性が得られ、また成形性、耐衝撃性、熱安定性、耐湿熱性に優れる。また、リサイクル性にも優れ、再生使用が可能となり、環境問題、省資源に貢献できるものである。したがって、O A 機器、情報機器、家庭電化機器などの電気・電子機器のハウジング又は部品、さらには自動車部品などその応用分野の拡大が期待される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリカーボネート樹脂のノンハロゲン化合物による難燃化において、優れた難燃性を維持しながら、成形性、耐衝撃性、熱安定性、耐湿熱性及びリサイクル性に優れたポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリカーボネート樹脂 1 0 0 重量部に対して、(B) コア・シェルタイプグラフトゴム状弾性体 0. 2 ~ 1 0 重量部、(C) 有機アルカリ金属塩及び／又は有機アルカリ土類金属塩 0. 0 2 ~ 5 重量部及び (D) ポリフルオロオレフィン樹脂 0. 0 2 ~ 3 重量部を含有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日 1995年 5月 1日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区芝五丁目6番1号

氏 名 出光石油化学株式会社

2. 変更年月日 2000年 6月30日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都墨田区横網一丁目6番1号

氏 名 出光石油化学株式会社